

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-346888

(43)Date of publication of application : 05.12.2003

(51)Int.Cl.

H01M 10/06

H01M 2/28

H01M 4/14

H01M 4/38

H01M 4/68

H01M 4/73

(21)Application number : 2002-  
150321

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC  
IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.2002

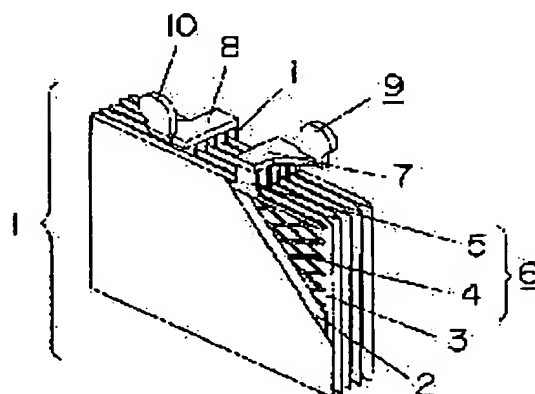
(72)Inventor : YONEMURA KOICHI

## (54) LEAD-ACID BATTERY

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a highly reliable lead-acid battery by suppressing corrosion of a negative electrode tab part, suppressing increase of the liquid reduction amount, and securing charging power largely affecting the service life characteristics.

SOLUTION: A positive electrode member comprising a positive electrode grid, a positive electrode shelf 8, a positive pole, and positive electrode connecting body 10 is composed of lead or lead alloy substantially including no Sb. A part excluding a negative electrode grid skeleton part out of a negative electrode member comprising a negative electrode grid 6, a negative electrode shelf 7, a negative pole, and a negative electrode connecting body 9 is composed of lead or lead alloy substantially including no Sb. Either one of the negative electrode grid skeleton part or a negative electrode active material includes Sb and the content of the Sb to the amount of the negative active material is 0.001-0.1 mass%.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.09.2004

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-346888

(P2003-346888A)

(43) 公開日 平成15年12月5日 (2003.12.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/06		H 0 1 M 10/06	Z 5 H 0 1 7
2/28		2/28	5 H 0 2 2
4/14		4/14	Q 5 H 0 2 8
4/38		4/38	Z 5 H 0 5 0
4/68		4/68	A
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-150321 (P2002-150321)

(22) 出願日 平成14年5月24日 (2002.5.24)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 米村 浩一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

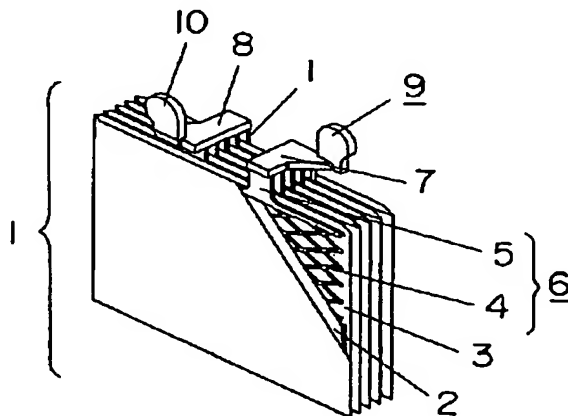
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 負極耳部で発生する腐食を抑制し、かつ減液量の増加を抑制するとともに、寿命特性に大きく影響する充電受け入れ性を確保することによって信頼性の高い鉛蓄電池を提供すること。

【解決手段】 正極格子と正極棚8と正極極柱および正極接続体10で構成される正極部材は実質上Sbを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、負極格子6と負極棚7と負極極柱および負極接続体9で構成される負極部材のうち負極格子骨部を除く部位は実質上Sbを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、負極格子骨部もしくは負極活物質のいずれか一方はSbを含み、前記Sbの負極活物質量に対する含有量が0.001~0.1質量%とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 格子耳部と格子骨部からなる負極格子を備えた負極板と格子耳部と格子骨部からなる正極格子を備えた正極板を有し、同極性の極板耳部を集合溶接する棚およびこの棚より導出された極柱もしくは接続体を備えた鉛蓄電池において、正極格子と正極棚と正極極柱および正極接続体で構成される正極部材は実質上Sbを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、負極格子と負極棚と負極極柱および負極接続体で構成される負極部材のうち負極格子骨部を除く部位は実質上Sbを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、負極格子骨部もしくは負極活物質のいずれか一方はSbを含み、前記Sbの負極活物質に対する含有量が0.001～0.1質量%であることを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項2】 負極活物質にSbを含み、該Sbの負極活物質に対する含有量が0.001質量%～0.02質量%であることを特徴とする請求項1に記載の鉛蓄電池。

【請求項3】 前記正極格子の正極活物質と接する表面の少なくとも一部に、Snを2%以上含有する鉛合金層を備えることを特徴とする請求項1～2に記載の鉛蓄電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に正極を構成する部材にはアンチモン（Sb）を含まない鉛蓄電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来の鉛蓄電池の正極格子体にはPb-Sb合金が用いられていたが、減液が多く保存特性に優れないなどの問題があった。この理由として、鉛蓄電池を充放電すると、徐々に正極格子体に含まれているSbが溶出して負極に析出し、析出したSbによって負極における水素過電圧が低下して水素ガスが発生しやすくなるのが原因である。さらに電池の充放電を継続して行くと、すると負極上のSb析出量が増加し、さらに減液が進行する。減液が進行しても補水を怠った場合には、負極棚および負極耳部が電解液から露出する。一旦これらの負極部材が電解液から露出すると急激に腐食が進行し、短寿命に至る問題があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、このような腐食とこれによる短寿命を抑制するために、正極格子体には実質上Sbを含まないPb-Ca-Sn合金を用いた、優れたメンテナンスフリー性を持つ電池が一般化している。しかし、正極板を集合溶接する正極棚や棚から導出した正極柱もしくは正極接続体にはSbを含むPb-Sb合金を用いることが一般的に行われてきた。

【0004】正極格子体にSbを含まないPb合金を用いた蓄電池はPb-Sb合金を用いた蓄電池に比較して

大幅に減液量は低下するものの、蓄電池の寿命末期において正極の棚、極柱および接続体に含まれるSbが負極耳部を中心とする部分に偏析する傾向があることがわかってきた。このようなSbが偏析した負極耳部が電解液から露出した場合、負極耳部の表面で腐食が進行して厚みが薄くなることによって、耳部の強度が低下してしまうという課題があった。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】前記した課題を解決するために、本発明の請求項1の発明は格子耳部と格子骨部からなる負極格子を備えた負極板と格子耳部と格子骨部からなる正極格子を備えた正極板を有し、同極性の極板耳部を集合溶接する棚およびこの棚より導出された極柱もしくは接続体を備えた鉛蓄電池において、正極格子と正極棚と正極極柱および正極接続体で構成される正極部材は実質上Sbを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、負極格子と負極棚と負極極柱および負極接続体で構成される負極部材のうち負極格子骨部を除く部位は実質上Sbを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、負極格子骨部もしくは負極活物質のいずれか一方はSbを含み、前記Sbの負極活物質に対する含有量が0.001～0.1質量%であることを特徴とする鉛蓄電池。

【0006】Sbを含み、前記Sbの負極活物質に対する含有量が0.001～0.1質量%であることを特徴とする鉛蓄電池を示すものである。

【0007】また、本発明の請求項2に係る発明は請求項1の鉛蓄電池において、負極活物質にSbを含み、該Sbの負極活物質に対する含有量が0.001質量%～0.02質量%であることを特徴とする鉛蓄電池を示すものである。

【0008】さらに、本発明の請求項3に係る発明は請求項1もしくは2の鉛蓄電池において、正極格子の正極活物質と接する表面の少なくとも一部に、Snを2%以上含有する鉛合金層を備えることを特徴とする鉛蓄電池を示すものである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態による鉛蓄電池を図面を用いて説明する。

【0010】図1は本発明の鉛蓄電池を構成する極板群1を示す破断図である。正極板（図示せず）は正極耳部1と正極格子骨（図示せず）とで構成される正極格子体に活物質が充填された構成を有している。この正極板と負極板2がセパレータ3を介して互いに対向している。

【0011】負極板2は負極耳部5と負極格子骨4とで構成される負極格子体6を有している。同極性の耳部同士を集合溶接してそれぞれ正極棚8および負極棚7が形成され、それぞれの棚に極柱もしくは接続体が形成される。図1に示した例では正極、負極ともにそれぞれ棚に正極接続体8および負極接続体9を設けた例を示している。

【0012】本発明において正極耳部1、正極格子骨、正極棚8、正極接続体8および正極極柱（これらを総称して正極部材）は実質上Sbを含まないPbもしくはPb合金で構成する。ただし、数ppm程度の不純物として含まれるSbは除く。正極においては酸化腐食が進行するため、Pb-Sn合金を用いることが好ましい。

【0013】一方、負極に関しては負極耳部5、負極棚7、負極接続体9および負極極柱を正極部材と同様、実質上Sbを含まないPbもしくはPb合金で構成する。ただし、負極格子体6もしくは負極活物質の少なくともいずれか一方にSbを含むよう構成する。負極格子体にSbを含有させる場合、特にメンテナンスフリー電池において負極格子体6をPb-Ca合金で構成する場合にはPb-Ca合金表面にSbを含む層、具体的にはPb-Sb合金層を配置する。負極活物質中にSbを含有させる場合には活物質の原料鉛粉にSbを添加する。

【0014】本発明においては負極格子体6もしくは負極活物質中に添加するSb量を負極活物質量に対して0.001質量%～0.1質量%の範囲に限定する。このような極板群を用い、定法に従って組み立てることにより本発明の鉛蓄電池を得ることができる。

【0015】また、特に負極活物質にSbを添加する場合には負極活物質量に対して0.001～0.02質量%の添加量が好ましい。また、さらに好ましくは正極格子体の正極活物質と接触する表面の少なくとも一部に2質量%以上のSnを含むPb-Sn合金層を配置することが好ましい。

【0016】この本発明の構成による電池は、上述した課題である寿命サイクル時の減液の増加を抑制して、かつ負極における腐食を解消し、優れた寿命性能を寄与するものである。

【0017】

【実施例】本発明例および従来例による電池を作成し、過充電試験および過放電試験を行うことによって減液量、負極耳部の腐食の有無および充電受け入れ性の評価を行った。

\*

【0018】本発明の鉛蓄電池の正極格子体にはPb-Ca-Sn合金を用い、合金組成はPb-0.07質量%Ca-1.3質量%Snである。この合金（シート1）を段階的に圧延した後エキスパンド加工を行って格子体を形成し、活物質ペーストを充填して正極板（P1）を作製した。また、シート1に厚さ約0.2mmのPb-7質量%Sn合金（シート2）を重ね合わせて段階的に圧延し、以後同様の過程を経て正極板（P2）を作製した。一方、負極板はPb-0.07質量%Ca-0.25質量%Sn合金（シート3）を、正極と同様に圧延した後エキスパンド加工を経て格子体を作成した。その後、活物質量に対してSbを0.010質量%添加した活物質ペーストを格子体に充填して負極板（N1）を得た。また、シート4に厚さ約0.2mmのPb-2質量%Sb合金（シート4）を重ね合わせて段階的に圧延し、以後同様の過程を経て負極板（N2）を作製した。セパレータには、厚さ約0.3mmの微孔性ポリエチレン製シートを用いて、正極板を包み込む形の袋状セパレータを作製した。

【0019】上記の2種類の正極板と2種類の負極板を用いて、1セル当たり正極板5枚と負極板6枚から成る極板群を用いて55D23形の自動車用鉛蓄電池（12V48Ah）を作製した。また、極板群を形成する際、正極における極板を接続する棚及びセル間を接合する接続体にはSbを含有しない合金を用いて正極全体にSbを含有しない構成とした。

【0020】また、比較のために（従来の製造法による）、シート1に厚さ約0.2mmのPb-7質量%Sb合金（シート5）を重ね合わせて段階的に圧延し、以後同様の過程を経て正極板を作製した（P0）。負極板はシート3を段階的に圧延して同様の過程を経て作製した（N0）。この格子体を用いた構成の電池を従来例の電池とした。詳細な電池構成の条件を表1に示す。

【0021】

【表1】

	電池No.	電池構成			①過充電試験		②過放電試験
		正極の棚・極柱体	正極格子体上の表面層	負極内のSb	減液量	負極耳腐み（初期に対する百分率）	充電受入性
従来例	A	Sb含有	Pb-Sb合金(P0)	なし(N0)	100%	82%	100%
本発明例	B1	Sbなし	なし(P1)	活物質に含有(N1)	78%	99%	52%
	B2	Sbなし	なし(P1)	格子体上の表面層に含有(N2)	70%	98%	43%
	C1	Sbなし	Pb-Sn合金(P2)	活物質に含有(N1)	79%	98%	98%
	C2	Sbなし	Pb-Sn合金(P2)	格子体上の表面層に含有(N2)	68%	98%	102%

【0022】＜試験1＞各々異なる構成の電池について、課題である減液特性と負極における腐食を評価するために次のようなパターンの寿命試験を実施した。この

寿命試験は過充電傾向の使われ方を想定した試験パターンであり、75℃雰囲気中で13.8V定電圧充電を連続で120時間行うサイクルを繰り返した。また、減液

が進行して極板上部が電解液から露出した状態を想定するために、電解液を下水準に減らした状態で試験を行った。その後、負極耳表面に生成した腐食生成物を除去、負極耳厚みの測定を行い、初期状態の耳厚みに対する試験終了後の耳厚みの比率を百分率で求めた。

【0023】この試験結果を表1に示す。表内の寿命試験評価は、従来の構成からなる電池Aの減液量及び腐食度を100として各々の構成からなる電池を比較した。従来例の電池Aは、正極において図1に示すような箇所の接続体、棚、格子体表面にSbを含有し、負極にはSbを含まない構成である。これに対して本発明の電池B1〜C2は各電池とも正極にSbを含まず、負極にSbを含有する構成の電池である。従来例Aに対して本発明例B1〜C2は減液量が約7〜8割程度と少ない結果であった。特に従来例Aは、初期における減液は少なかったものの、サイクルが進行すると徐々に減液が増大する傾向が見られた。これは、サイクルが進行するに従って正極に含有しているSbが溶出して負極に析出し、水素過電圧が低下して水素ガスが発生することに起因していると考えられる。初期は正極から負極へのSb析出量も少ないが、サイクル進行に伴い徐々にSb析出量も増加して減液が増大したと考えられる。これに対して本発明B1〜C2は、正極のSbを排除してあらかじめ負極に微量なSbを付与することで、サイクル進行に伴う減液の増大を解消し適度な減液量に抑制している結果と想定できる。また、B1とB2においてはややB1の減液量が多かった。この理由は明確ではないが、B1は負極活物質上にSbが存在しているために、Sb上での反応表面積がB2より広範囲であることが考えられる。

【0024】また、従来例Aは負極棚部及び耳部において腐食の進行が見られたが、本発明例であるB1〜C2においては全く腐食が見られず初期と同じ状態であった。この理由としては、従来例Aの正極に含有されているSbが起因していると推察できる。前述したように正極のSbは、サイクル進行に伴って溶出して負極に析出するが、極板内でも反応利用度が高いと考えられる上部に多く析出する。特に活物質で覆われていない棚部や極板耳部及び上枠骨にSbが偏析すると推定される(図2に負極板の耳部及び上枠骨を示す)。サイクル進行に従って、Sbが偏析した箇所は露出して、表面は薄い液膜に覆われてpHが増大すると考えられる。その後、pH増大によってPbの溶解が起こりやすくなり、Sb上では水素ガスが発生し、Pb上ではPbが溶解して硫酸鉛が生成する局部電池を形成して、腐食が進行していると推察される。これに対して、本発明例B1〜C2は正極にSbを含んでいないために、電解液へ溶出して負極上部に析出することもなく、電解液が減少して負極上部が露出しても局部電池を形成しないために腐食が進行しなかったと考えられ、腐食を防止しているといえる。また、本発明例B1〜C2において腐食に差異は見られな

かった。このことから腐食は正極のSbが溶出して負極上部へ析出していることが原因であることが言え、正極にSbが含有されていない電池では差が見られなかったと考えられる。

【0025】<試験2>次に、前記した過充電傾向を想定した寿命試験とは別に過放電放置を想定した試験を行った。この試験条件は、9.6Aで5時間定電流放電を実施した後に、40℃雰囲気中で10Wの負荷を接続して14日間放電し、負荷を取り外して開路状態にして引き続き40℃雰囲気中で14日間放置した。その後、15.0Vで4時間回復充電を実施した後、5時間率放電によって容量を評価した。この試験結果を(表1)に示す。表内の試験評価は、従来の構成からなる従来例Aの回復容量を100として各々の構成からなる電池を比較した。従来例Aと比較して、本発明例B1とB2は著しく容量が低下していた。ところで、従来例Aの正極格子表面のSb層は、先に述べてきた充電受け入れ性を向上させる効果と共に、過放電放置後に格子体と活物質との界面に生成する不導性膜の影響を緩和する効果が知られている。よって、B1とB2は過放電放置によって生成した界面の不導性膜の影響を受け、充電しても回復できず容量が低下したと考えられる。これに対して、本発明例C1とC2は従来例Aと同等の容量が得られた。これは、本発明例C1とC2における正極格子体表面のSn層が従来例AのSb層と同様の効果が考えられ、生成した界面の不導性膜の影響を緩和していることが推定できる。

【0026】以上のように、正極にSbを含有せず、負極はセル間を接続する接続体、極板を溶接する棚部及び極板耳部を除く部位において、Sbを負極活物質質量に対して0.001質量%〜0.1質量%含有する構成の鉛蓄電池は、課題である寿命サイクル時の減液の増加を抑制して、かつ負極における腐食を解消し、優れた寿命性能を寄与するものである。また、過放電放置の場合も想定して、正極格子体表面の少なくとも一部に、Snを2質量%以上含有する鉛合金層を形成する正極板を用いた上記構成の鉛蓄電池が望ましい。

【0027】

【発明の効果】以上、正極にSbを含有せず、負極にSbを負極活物質質量に対して微量含有する構成の鉛蓄電池は、寿命サイクル時の減液の増加を抑制して適度な減液量を保ち、かつ負極における腐食を解消して優れた寿命特性を持つことが可能である。特に、正極格子体表面の少なくとも一部に、Snを2質量%以上含有する鉛合金層を形成する正極板を用いた上記構成の鉛蓄電池は過放電した場合も容量低下を防ぎ安定した特性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】極板群構成を示す一部破断図

【符号の説明】

(5)

特開2003-346888

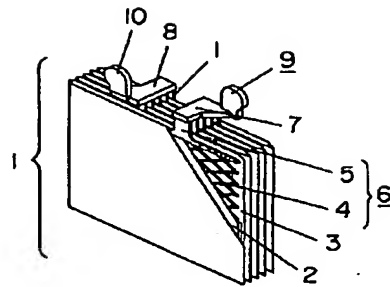
8

- 1 極板群  
2 正極耳部  
3 セパレータ  
4 負極格子骨  
5 負極耳部

- \* 6 負極格子体  
7 負極棚  
8 正極接続体  
9 負極接続体

\*

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

H01M 4/73

識別記号

F I

H01M 4/73

テーマコード (参考)

A

F ターム (参考) 5H017 AA01 AS08 AS10 CC05 EE02  
HH01 HH05  
5H022 AA01 BB11 CC12 CC13 CC20  
EE02  
5H028 BB05 CC08 EE01 HH01  
5H050 AA07 AA08 BA09 CA06 CB15  
DA05 EA02 GA07 HA01 HA12